



⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 196 13 796 A 1**

⑤① Int. Cl.⁸:
C 09 C 1/50
B 60 C 1/00

②① Aktenzeichen: 196 13 796.9
②② Anmeldetag: 4. 4. 96
②③ Offenlegungstag: 9. 10. 97

DE 196 13 796 A 1

⑦① Anmelder:
Degussa AG, 60311 Frankfurt, DE

⑦② Erfinder:
Karl, Alfons, Dr., 63584 Gründau, DE; Freund,
Burkhard, Dr., 60374 Erftstadt, DE; Vogel, Karl, Dr.,
63765 Alzenau, DE

⑤④ Ruß und Verfahren zu seiner Herstellung

⑤⑦ Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind siliziumhaltige Ruße und ein Verfahren zu ihrer Herstellung. Die siliziumhaltigen Ruße sind als Verstärkerruße für Gummimischungen geeignet und verleihen diesen anwendungstechnisch interessante viskoelastische Eigenschaften, die zum Beispiel am Reifen einen deutlich verringerten Rollwiderstand bewirken. Gleichzeitig wird das Naßrutschverhalten dabei noch verbessert, während beim Abriebwiderstand infolge der unveränderten Rußmorphologie zumindest keine Einbußen zu erwarten sind.

DE 196 13 796 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 08. 97 702 041/299

11/23

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft neuartige Ruße, die besonders als Verstärkerruße für die Gummi-Industrie geeignet sind sowie ein Verfahren zur Herstellung dieser Ruße.

Die industriell wichtigsten Ruß-Herstellverfahren beruhen auf der oxidativen Pyrolyse von kohlenstoffhaltigen Rußrohstoffen. Hierbei werden die Rußrohstoffe bei hohen Temperaturen in Anwesenheit von Sauerstoff unvollständig verbrannt. Zu dieser Klasse von Ruß-Herstellverfahren gehören zum Beispiel das Furnaceruß-Verfahren, das Gasrußverfahren und das Flammruß-Verfahren. Als kohlenstoffhaltige Rußrohstoffe werden überwiegend mehrkernige aromatische Rußöle eingesetzt. Der Produktstrom der oxidativen Pyrolyse besteht aus einem Wasserstoff und Kohlenmonoxid enthaltenden Abgas und darin suspendiertem feinteiligen Ruß, der in einer Filteranlage vom Abgas abgetrennt wird. Der so gewonnene Ruß wird dann zur besseren Handhabung zum größten Teil in Naß- oder Trockengranulativverfahren als Perlruß konfektioniert. Die aus dem Herstellprozeß herrührende Feuchtigkeit des Rußes wird durch eine abschließende Trocknung auf unter 1 Gew.-% herabgesetzt.

Industriell hergestellte Ruße werden zu über 90% als Füllstoff und als Verstärker bei der Herstellung von Gummimischungen für die Reifenindustrie eingesetzt. Typische Gummimischungen enthalten 20 bis 70 Gew.-% Natur- und/oder Synthetikgummi, 20 bis 50 Gew.-% Ruß, Mineralöl und weitere Hilfsstoffe sowie Schwefel als Vulkanisationsmittel.

Die Ruße beeinflussen mit ihren spezifischen Eigenschaften den Abriebwiderstand, den Rollwiderstand sowie das Maßbrutschverhalten der fertigen Reifen. Für Gummimischungen, die als Laufflächen von Reifen dienen, sogenannte Laufflächenmischungen, wird ein hoher Abriebwiderstand bei gleichzeitig möglichst geringem Rollwiderstand und gutem Naßbrutschverhalten gefordert. Ein geringer Rollwiderstand führt zu einem geringen Kraftstoffverbrauch des Kraftfahrzeugs.

Rollwiderstand und Naßbrutscheigenschaften werden durch das viskoelastische Verhalten der Laufflächenmischung beeinflusst. Bei periodischer Verformung kann das viskoelastische Verhalten durch den mechanischen Verlustfaktor $\tan\delta$ und im Falle von Dehnung oder Stauchung durch den dynamischen Dehnmodul $|E^*|$ beschrieben werden. Beide Größen sind stark temperaturabhängig. Das Naßbrutschverhalten der Laufflächenmischung wird dabei gemeinhin mit dem Verlustfaktor $\tan\delta_0$ bei etwa 0°C, der Rollwiderstand mit dem Verlustfaktor $\tan\delta_{60}$ bei etwa 60°C korreliert. Je höher der Verlustfaktor bei der tiefen Temperatur ist, um so besser ist gewöhnlich das Naßbrutschverhalten der Reifenmischung. Zur Verminderung des Rollwiderstandes wird dagegen ein möglichst kleiner Verlustfaktor bei der hohen Temperatur gefordert.

Der Abriebwiderstand und die viskoelastischen Eigenschaften, also auch der Verlustfaktor der Laufflächenmischungen, werden wesentlich durch die Eigenschaften der eingesetzten Verstärkerruße bestimmt.

Eine wichtige Einflußgröße ist die spezifische Oberfläche, insbesondere die CTAB-Oberfläche, welche ein Maß für den kautschukwirksamen Oberflächenanteil des Rußes ist. Mit zunehmender CTAB-Oberfläche steigen Abriebwiderstand und $\tan\delta_0$ an.

Weitere wichtige Rußparameter sind die DBP-Absorption als Maßzahl für die Ausgangsstruktur und die 24M4-DBP-Absorption als Maß für die nach mechanischer Beanspruchung des Rußes noch verbleibende Reststruktur.

Für Laufflächenmischungen sind Ruße geeignet, die CTAB-Oberflächen zwischen 80 und 180 m²/g und 24M4-DBP-Absorptionswerte zwischen 80 und 140 ml/100 g aufweisen.

Es hat sich gezeigt, daß herkömmliche Ruße die Temperaturabhängigkeit des Verlustfaktors $\tan\delta$ nicht in ausreichendem Maße derart beeinflussen können, daß die Laufflächenmischung bei gleichem oder besserem Naßbrutschverhalten einen geringeren Rollwiderstand aufweist. Die erwünschte Verringerung des Rollwiderstandes ist im allgemeinen direkt mit einer Verschlechterung des Naßbrutschverhaltens gekoppelt. Ruße, die einen geringen Rollwiderstand aufweisen, werden als sogenannte "low hysteresis"-Ruße bezeichnet.

In den letzten Jahren wurde gezeigt, daß der Rollwiderstand von Reifen durch völliges oder teilweises Ersetzen des Rußes durch Kieselsäure vermindert werden kann (EP 0 447 066 A1). Um die Kieselsäure mit den Polymerbausteinen des Kautschuks zu verbinden, werden Silan-Kopplungsreagenzien benötigt. Kieselsäurehaltige Gummimischungen weisen einen um bis zu 50% verminderten Verlustfaktor $\tan\delta_{60}$ auf.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, neuartige Ruße zur Verfügung zu stellen, die Gummimischungen aus Naturkautschuk oder Synthetikgummi oder Mischungen davon einen verminderten Rollwiderstand bei gleichzeitig verbessertem Naßbrutschverhalten und erhöhtem Abriebwiderstand verleihen.

Diese Aufgabe wird durch einen Ruß gelöst, welcher eine CTAB-Oberfläche zwischen 40 und 180 m²/g, eine 24M4-DBP-Absorption zwischen 80 und 140 ml/100 g und eine spezifische BET-Oberfläche zwischen 40 und 250 m²/g aufweist. Der Ruß ist dadurch gekennzeichnet, daß er 0,01 bis 15 Gew.-% Silizium, bezogen auf sein Gesamtgewicht, enthält.

Das Silizium wird beim Herstellungsprozeß in die Rußaggregate eingebracht. Zu diesem Zweck können zum Beispiel siliziumhaltige Verbindungen in den Rußrohstoff eingemischt werden. Geeignete siliziumhaltige Verbindungen sind siliziumorganische Verbindungen wie Organosilane, Organochlorsilane, Siloxane und Silazane. Insbesondere sind Siliziumtetrachlorid, Siloxane und Silazane geeignet. Bevorzugt werden Kieselsäuremethylester, Siloxane und Silazane verwendet.

Die gewählte Ausgangsverbindung hat nur einen geringen Einfluß auf die Einbindung der Siliziumatome in die Rußaggregate. Mit der Röntgenphotoelektronenspektrometrie (XPS) und der Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS) kann gezeigt werden, daß die Siliziumatome oxydisch gebunden und in den Rußaggregaten homogen verteilt sind. Die oxydische Bindung besteht zum überwiegenden Teil aus Siliziumdioxid. Einen weiteren Anteil bilden Silanolgruppen. Während die Silanolgruppen sich im wesentlichen an der Oberfläche der Rußaggregate befinden, ist Siliziumdioxid gleichmäßig über den Querschnitt der Aggregate verteilt. Die silizi-

umhaltigen Gruppen an der Oberfläche der Rußaggregate beeinflussen nach Einarbeitung in Gummimischungen die Wechselwirkung des Füllstoffes mit den polymeren Kautschukkomponenten. Zur kovalenten Anbindung der Silanolgruppen der Ruße an die Mischungspolymere können den Gummimischungen bifunktionelle Silane wie zum Beispiel Si69 (Bis(3-triethoxysilylpropyl)tetrasulfan) von Degussa als Kupplungsreagenz zugemischt werden.

Bei Verwendung stickstoffhaltiger Siliziumverbindungen, wie zum Beispiel der Silazane, finden sich im Ruß neben den oxydisch gebundenen Siliziumatomen auch Stickstoffatome in Form aminofunktioneller Gruppen wieder. Solche Ruße können je nach Stickstoffgehalt der Ausgangsverbindungen und ihrer Konzentration im Rußrohstoff 0,01 bis 1 Gew.-% Stickstoff enthalten.

Die mit den neuartigen Rußen hergestellten Laufflächenmischungen zeigen bereits ohne Zusatz eines Kupplungsreagenzes einen erhöhten Wert von $\tan \delta_0$ und einen verminderten Wert von $\tan \delta_{60}$ gegenüber konventionellen Vergleichsrußen, d. h. Rußen gleicher Teilchengröße und Struktur aber ohne Siliziumgehalt. Diese Werte entsprechen einem deutlich verbesserten Naßrutschverhalten bei gleichzeitig deutlich vermindertem Rollwiderstandsbeitrag der Lauffläche. Durch Zusatz bifunktioneller Silane läßt sich ähnlich wie bei Kieselsäuren das Eigenschaftsbild der Gummimischungen weiter verbessern.

Für die Herstellung der Ruße eignen sich das Furnaceruß-Verfahren, das Gasruß-Verfahren und das Flammruß-Verfahren. Ruße für die Reifenindustrie werden heute fast ausschließlich nach dem Furnaceruß-Verfahren hergestellt. Deshalb wird im folgenden die Herstellung der erfindungsgemäßen Ruße anhand dieses Verfahrens erläutert.

Gemäß dem Furnaceruß-Verfahren wird die oxidative Pyrolyse des Rußrohstoffes in einem mit hochfeuerfestem Material ausgekleideten Reaktor durchgeführt. In einem solchen Reaktor können drei Zonen voneinander unterschieden werden, die längs der Reaktorachse hintereinander liegen und nacheinander von den Reaktionsmedien durchströmt werden.

Die erste Zone, die sogenannte Verbrennungszone, umfaßt im wesentlichen die Brennkammer des Reaktors. Hier wird ein heißes Prozeßgas erzeugt, indem ein Brennstoff, in der Regel Kohlenwasserstoffe, mit einem Überschuß von vorgewärmter Verbrennungsluft oder anderen sauerstoffhaltigen Gasen verbrannt wird. Als Brennstoff wird heute überwiegend Erdgas verwendet, aber auch flüssige Kohlenwasserstoffe wie leichtes und schweres Heizöl können eingesetzt werden. Die Verbrennung des Brennstoffes erfolgt gewöhnlich unter Sauerstoffüberschuß. Der Luftüberschuß fördert dabei den vollständigen Umsatz des Brennstoffes und dient zur Steuerung der Rußqualität. Der Brennstoff wird gewöhnlich mittels einer oder mehrerer Brennerlanzen in die Brennkammer eingeführt.

In der zweiten Zone des Rußreaktors, der sogenannten Reaktionszone oder Pyrolysezone, findet die Rußbildung statt. Dazu wird der Rußrohstoff, im allgemeinen ein sogenanntes Rußöl, in den Strom des heißen Prozeßgases injiziert und eingemischt. Bezogen auf die in der Verbrennungszone nicht vollständig umgesetzte Sauerstoffmenge ist die in der Reaktionszone eingebrachte Kohlenwasserstoffmenge im Überschuß. Daher setzt hier normalerweise die Rußbildung ein.

Rußöl kann auf verschiedene Art in den Reaktor injiziert werden. Geeignet ist zum Beispiel eine axiale Ölinjektionslanze oder eine, beziehungsweise mehrere, radiale Öllanzen, die in einer Ebene senkrecht zur Strömungsrichtung auf dem Umfang des Reaktors angeordnet sind. Ein Reaktor kann längs der Strömungsrichtung mehrere Ebenen mit radialen Öllanzen aufweisen. Am Kopf der Öllanzen befinden sich entweder Sprüh- oder Spritzdüsen, mit denen das Rußöl in den Strom des Prozeßgases eingemischt wird.

Bei gleichzeitiger Verwendung von Rußöl und gasförmigen Kohlenwasserstoffen, wie zum Beispiel Methan, als Rußrohstoff, können die gasförmigen Kohlenwasserstoffe getrennt vom Rußöl über einen eigenen Satz von Gaslanzen in den Strom des heißen Abgases injiziert werden.

In der dritten Zone des Rußreaktors, der sogenannten Abbruchzone (Quenchzone), wird die Rußbildung durch schnelles Abkühlen des rußhaltigen Prozeßgases abgebrochen. Dadurch werden unerwünschte Nachreaktionen vermieden. Solche Nachreaktionen würden zu porösen Rußen führen. Den Reaktionsabbruch erreicht man gewöhnlich durch Einsprühen von Wasser mittels geeigneter Sprühdüsen. Meist weist der Rußreaktor mehrere Stellen längs des Reaktors für das Einsprühen von Wasser, beziehungsweise "Quenchen", auf, so daß man die Verweilzeit des Rußes in der Reaktionszone variieren kann. In einem nachgeschalteten Wärmetauscher wird die Restwärme des Prozeßgases genutzt, um die Verbrennungsluft und das Rußöl vorzuwärmen.

Die erfindungsgemäßen Ruße können hergestellt werden, indem die beschriebenen siliziumhaltigen Verbindungen in die Rußrohstoffe eingemischt oder separat in die Brennkammer oder die Pyrolysezone des Rußreaktors eingesprüht werden. Das Einmischen der siliziumhaltigen Verbindungen in das Rußöl kann in Form einer Lösung erfolgen, wenn die Verbindungen im Rußöl löslich sind oder in Form einer Emulsion. Durch diese Maßnahmen wird ein homogener Einbau der Siliziumatome in die Rußprimärteilchen erreicht. Zum separaten Einsprühen der siliziumhaltigen Verbindungen in die Pyrolysezone des Rußreaktors können eine oder mehrere der normalerweise für das Einsprühen des Rußrohstoffes verwendeten Öllanzen benutzt werden.

Die Erfindung wird nun anhand einiger Beispiele näher erläutert. Es zeigen

Fig. 1 einen Längsschnitt durch den für die Herstellung der erfindungsgemäßen Ruße benutzten Reaktor.

Beispiele

Es wurde eine Reihe von erfindungsgemäßen Rußen in dem in Fig. 1 dargestellten Rußreaktor 1 hergestellt. Er besitzt eine Brennkammer 2, in der das heiße Prozeßgas für die Pyrolyse des Rußöles durch Verbrennen von Öl unter Zufuhr von einem Überschuß an Luftsauerstoff erzeugt wird. Der Brennstoff wird über die axiale Brennerlanze 3 in die Brennkammer eingeführt.

Die Zufuhr der Verbrennungsluft erfolgt über die Öffnung 4 in der Stirnwand der Brennkammer. Die

Brennkammer läuft konisch auf die Engstelle 5 zu. Nach Durchqueren der Engstelle expandiert das Reaktionsgasgemisch in die Reaktionskammer 6.

Mit A, B und C sind verschiedene Positionen für die Injektion des Rußöles in das heiße Prozeßgas mittels der Öllanzen 7 bezeichnet. Die Öllanzen weisen an ihrem Kopf geeignete Sprühdüsen auf. An jeder Injektionsposition sind 4 Injektoren über den Umfang des Reaktors verteilt.

Die für das erfindungsgemäße Verfahren wichtige Verbrennungszone, Reaktionszone und Abbruchzone sind in Fig. 1 durch die römischen Ziffern I bis III gekennzeichnet. Sie können nicht scharf voneinander getrennt werden. Ihre axiale Ausdehnung hängt von der jeweiligen Positionierung der Brennerlanze, der Öllanzen und der Quenchwasser-Lanze 8 ab.

Die Abmessungen des verwendeten Reaktors sind der folgenden Aufstellung zu entnehmen:

Größter Durchmesser der Brennkammer:	120 mm
Länge der Brennkammer bis Engstelle:	470 mm
Länge des konischen Teils der Brennkammer:	220 mm
Durchmesser der Engstelle:	60 mm
Länge der Engstelle:	100 mm
Durchmesser der Reaktionskammer:	200 mm
Position der Öllanzen ¹⁾	A: 60 mm B: - 48 mm C: - 111 mm
Position der Quenchwasserlanze(n) ¹⁾	≈ 400—3000 mm

¹⁾ gemessen vom Eintritt in die Engstelle (+ : nach Eintritt — : vor Eintritt)

Alle in dem beschriebenen Reaktor hergestellten Ruße wurden vor der Charakterisierung und Einarbeitung in die Gummimischungen nach den üblichen Verfahren trocken gepulvert.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Ruße wurden als Brennstoff Erdgas und ein Rußöl mit einem Kohlenstoffgehalt von 93,4 Gew.-% und einem Wasserstoffgehalt von 5,9 Gew.-% eingesetzt.

Die Reaktorparameter für die Herstellung der erfindungsgemäßen Ruße sind in Tabelle 1 aufgeführt. Es wurden 4 verschiedene Ruße bei im wesentlichen gleichen Reaktorparametern hergestellt (Ruße R1 bis R3 sowie Vergleichsruß N234). Die Herstellbedingungen unterschieden sich lediglich in der Menge des dem Rußöl beigemischten Hexamethyldisilazans (HMDS) als siliziumhaltiger Verbindung.

Für die erfindungsgemäßen Ruße R1 bis R3 wurde die Dosierung so gewählt, daß die fertigen Ruße 1, 2 und 6,5 Gew.-% Silizium enthielten.

Tabelle 1:

Reaktorparameter für die Herstellung der erfindungsgemäßen Ruße R1 bis R3 und
des Vergleichsrußes N234

Reaktorparameter		Ruß			
Parameter	Einheit	N234	R1	R2	R3
Verbrennungsluft	Nm ³ /h	170,6	171,5	170,4	170,3
Temperatur der Verbrennungsluft	°C	565	550	555	560
Brennstoff (Erdgas)	Nm ³ /h	10,5	10,6	10,6	10,6
Rußöl	Kg/h	33,5	33,8	32,1	30,9
Rußöl-Temperatur	°C	178	178	178	177
Hexamethyldisilazan	Kg/h	-	0,16	0,27	1,22
Position der Rußölinjektoren		4 x A	4 x A	4 x A	4 x A
Additiv (K ₂ CO ₃ -Lösung)	Kg/h	4,4	4,3	4,4	4,5
Quenchposition ¹⁾	mm	400	400	400	400

¹⁾ Gemessen vom Eintritt in die Engstelle

Die rußanalytischen Kenndaten der hergestellten Ruße wurden nach folgenden Normen ermittelt und sind in
Tabelle 2 aufgeführt:

CTAB-Oberfläche: ASTM D-3765

DBP-Absorption: ASTM D-2414

24M4-DBP-Absorption: ASTM D-3493

Tabelle 2

rußanalytische Kenndaten

Ruß	CTAB [m ² /g]	DBP [ml/100g]	24M4-DBP [ml/100g]	Si [Gew.-%]
N234	122	128	90	0
R1	127	130	92	1
R2	125	132	93	2
R3	124	128	90	6,5

Anwendungsbeispiel

Die Ruße R1 bis R3 sowie der Vergleichsruß N234 wurden zur Herstellung von Gummimischungen verwendet. An den Gummimischungen wurden die viskoelastischen Eigenschaften bestimmt.

Die viskoelastischen Eigenschaften der mit diesen Rußen verstärkten Gummimischungen wurden nach DIN 53 513 bestimmt. Es wurden insbesondere die Verlustfaktoren $\tan \delta$ bei 0°C und bei 60°C ermittelt. Die für die Gummimischungen verwendete Testrezeptur ist in Tabelle 4 aufgeführt.

Tabelle 3

SSBR/BR-Testrezeptur

Mischungs-Komponente	Gehalt [phr]
SSBR	96,0
BR	30,0
Ruß	80,0
ZnO RS	3,0
Stearinsäure	2,0
aromatisches Öl	10,0
6 PPD	1,5
Wachs	1,0
CBS	1,5
DPG	2,0
TMTD	0,2
Schwefel	1,5
Silankopplungsreagenz Si69	wahlweise

Bei der SSBR Kautschukkomponente handelt es sich um ein in Lösung polymerisiertes SBR-Copolymer mit einem Styrolgehalt von 25 Gew.-% und einem Butadiengehalt von 75 Gew.-%. Von dem Butadien sind 73 Gew.-% 1,2, 10 Gew.-% cis 1,4 und 17 Gew.-% trans 1,4 verknüpft. Das Copolymer enthält 37,5 phr Öl und wird unter dem Handelsnamen Buna VSL 1955 S 25 von Bayer AG vertrieben. Seine Mooney-Viskosität (ML 1 + 4/100°C) beträgt etwa 50.

Bei der BR Kautschukkomponente handelt es sich um ein cis 1,4-Polybutadien (Titantyp) mit einem cis 1,4-Gehalt von 92 Gew.-%, einem trans 1,4-Gehalt von 4 Gew.-%, einem 1,2-Gehalt von 4 Gew.-% und einer Mooney-Viskosität zwischen 44 und 50. Diese Komponente wird unter dem Handelsnamen Buna CB 24 von der Bayer AG vertrieben.

Als aromatisches Öl wurde Naftolen ZD von Chemetall verwendet. Bei dem PPD-Anteil der Testrezeptur

DE 196 13 796 A1

handelte es sich um Vulkanox 4020 und bei dem CBS-Anteil um Vulkacit CZ, bei DPG um Vulkacit D und bei TMTD um Vulkacit Thiuram, alle von der Bayer AG. Als Wachs wurde Protector G35 von der HB-Fuller GmbH eingesetzt.

Die Einarbeitung der Ruße in die Gummimischung wurde in drei Stufen entsprechend der folgenden tabellari-
schen Aufstellung vorgenommen:

Stufe 1		
Einstellungen		10
Mischaggregat	Werner & Pfleiderer GK 1,5 N	
Friktion	1:1,11	
Drehzahl	70 min ⁻¹	15
Stempeldruck	5,5 bar	
Leervolumen	1,6 l	
Füllgrad	0,7	20
Durchflußtemp.	80°C	
Mischvorgang		25
0 bis 2 min	Buna VSL 1955 S25 + Buna CB 24	
2 bis 4 min	Ruß + ZnO RS + Stearinsäure + Naftolen ZD + ggf. Si69	30
4 min	Vulkanox 4020 + Protector G35 säubern	
4 bis 8 min	mischen und ausfahren	35
Batch-Temp.	140-150°C	
Lagerung	4 h bei Raumtemperatur	40

Stufe 2		
Einstellungen		45
Mischaggregat	wie in Stufe 1 bis auf	
Füllgrad	0,68	50
Mischvorgang		
0 bis 2 min	Batch von Stufe 1 aufbrechen	
2 min	ausfahren	55
Batch-Temp.	<150°C	
Lagerung	keine	60

Stufe 3	
Einstellungen	
Mischaggregat	wie in Stufe 1 bis auf
Füllgrad	0,65
Mischvorgang	
0 bis 1,5 min	Batch von Stufe 2 + Vulkacit CZ + Vulkacit D und Vulkacit Thiuram + Schwefel
1,5 min	ausfahren und auf Labormischwalzwerk (Durchmesser 200 mm, Länge 450 mm, Durchflusstemperatur 50°C) Fell bilden. Zum Homogenisieren dann: 3 x links und 3 x rechts einscheiden und umklappen sowie 8 x bei engem Walzenspalt (1 mm) und 3 x bei breitem Walzenspalt (3,5 mm) stürzen und anschließend Fell ausziehen.

Die anschließende Bestimmung der gummitechnischen Eigenschaften, das heißt Shore-Härte, Spannungswerte M100 und M300, Rebound bei 0 und 60°C sowie Verlustfaktor $\tan \delta$ bei 0 und 60°C und der dynamische Dehmodul $|E^*|$ bei 0°C, erfolgte gemäß den aufgeführten Normen. Die Meßbedingungen für die viskoelastischen Eigenschaften sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Tabelle 4

Bestimmung der viskoelastischen Eigenschaften gemäß DIN 53 513

Vulkanisation der Probenkörper	
Vulkanisations-Temperatur	165°C
Vulkanisations-Dauer	T ₉₅ + 3 min (T ₉₅ :DIN 53529)
Probenkörperform	
Form	zylindrisch
Länge	10 mm
Durchmesser	10 mm
Anzahl	5
Prüfmaschine	
Typ/Hersteller	830/MTS
Art der Beanspruchung	Dehnung
Mittlere Kraftamplitude	50 N
Dynamische Kraftamplitude	± 25 N
Prüffrequenz	16 Hz
Prüfablauf	5 min temperieren dann dynamische Belastung bei 16 Hz für die Dauer von 2 min mit nachfolgender Messung

Verwendet wird jeweils der Medianwert der Messungen an den fünf Probekörpern.

Die Ergebnisse der gummitecnischen Untersuchungen sind in Tabellen 5 aufgelistet. Die erfindungsgemäßen Ruße zeigen das typische Verhalten von sogenannten Inversionsrußen. Gegenüber dem Vergleichsruß verleihen sie den Gummimischungen einen verminderten Verlustfaktor bei 60°C und einen erhöhten Verlustfaktor bei 0°C. Von aus solchen Gummimischungen hergestellten Reifen ist also ein verbessertes Naßrutschverhalten bei gleichzeitig vermindertem Rollwiderstand zu erwarten.

Tabelle 5 Ergebnisse der gummitecnischen Untersuchungen

Fullstoff	SI69 [phr]	Shore A DIN 53505	M100 DIN 53504 [MPa]	M300 DIN 53504 [MPa]	Rebound 0°C ASTM D 5308 [%]	Rebound 60°C ASTM D 5308 [%]	tanδ ₀ DIN 53513	tanδ ₆₀ DIN 53513	E* 0°C DIN 53513 [MPa]
N234 R1	0	69	2,2	10,6	13,3	34,2	0,404	0,283	66,2
R2	0	72	2,6	12,8	13,3	40,3	0,41	0,252	57,8
R3	0	70	2,4	12,0	13,2	38,7	0,415	0,27	57,1
	0	63	1,6	7,4	12,7	38,2	0,488	0,245	41
N234 R1	1	70	2,4	11,8	13,4	36,2	0,413	0,266	61,1
	1	72	3,1	15,4	12,3	40,4	0,389	0,233	58,1
N234 R2	2	70	2,6	12,9	13,2	36,9	0,384	0,264	67,4
R3	2	71	3,0	15,4	12,8	42,8	0,39	0,228	56,4
	2	69	2,2	11,1	12,8	41,5	0,454	0,218	44,3

Patentansprüche

1. Ruß mit einer CTAB-Oberfläche zwischen 40 und 180 mL/g, einer 24M4-DBP-Absorption zwischen 40 und 140 ml/100 g und einer spezifischen BET-Oberfläche zwischen 80 und 250 m²/g, dadurch gekennzeichnet, daß er 0,01 bis 15 Gew.-% Silizium, bezogen auf sein Gesamtgewicht, enthält. 5
2. Ruß nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß er neben Silizium noch 0,01 bis 1 Gew.-% Stickstoff enthält.
3. Verfahren zur Herstellung eines Rußes nach Anspruch 1 oder 2 durch oxidative Pyrolyse von kohlenstoffhaltigen Rußrohstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß den kohlenstoffhaltigen Rußrohstoffen siliziumhaltige Verbindungen zugemischt werden, die gegebenenfalls noch Stickstoff enthalten. 10
4. Verfahren zur Herstellung eines Rußes nach Anspruch 1 oder 2 durch oxidative Pyrolyse von kohlenstoffhaltigen Rußrohstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß siliziumhaltige Verbindungen, die gegebenenfalls noch Stickstoff enthalten, in die Brennkammer oder Reaktionskammer des Rußreaktors eingesprüht werden.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als siliziumhaltige Verbindungen siliziumorganische Verbindungen wie Organosilane, Organochlorsilane, Kieselsäureester, Siloxane oder Silazane verwendet werden. 15
6. Verwendung des Rußes nach Anspruch 1 oder 2 als Verstärkerruß in Gummimischungen für Reifen mit vermindertem Rollwiderstand und verbessertem Naßrutschverhalten. 20

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

